

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V КОМБИНИРОВАННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда¹⁾, А.П. Ласковнев²⁾, А.В. Басалай²⁾,
В.И. Шиманский¹⁾, В.М. Асташинский³⁾, А.М. Кузьмицкий³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, cherenda@bsu.by

²⁾Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича, 10, Минск, 220141, Беларусь, anna.basalay@mail.ru

³⁾Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072, Беларусь, ast@hmti.ac.by

В работе представлены результаты исследования фазового и элементного состава, микротвердости и коэффициента трения образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана, подвергнутых воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП). Установлено, что комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков приводит к снижению концентрации алюминия и ванадия в поверхностном слое, увеличению микротвердости и снижению коэффициента трения.

Введение

Титан и его сплавы благодаря своим свойствам: биологической совместимости, низкому модулю упругости, высокому комплексу механических свойств, технологичности находят широкое применение в медицине для изготовления имплантатов. В частности, сплав Ti-6Al-4V является одним из основных сплавов, на основе которого создают силовые компоненты эндопротезов. Высокие прочностные свойства данного сплава достигаются за счет легирования титана алюминием и ванадием, которые, однако, ограничивают применение сплава в медицине из-за своей токсичности. Несмотря на то, что сплав Ti-6Al-4V по заключению международной комиссии ООН был признан нетоксичным [1], в ряде исследовательских работ приводятся данные о накоплении ванадия в органах и тканях даже значительно отдаленных от имплантата [2]. Отмеченные недостатки данного сплава можно свести к минимуму, если на базе титанового сплава создавать новые или модифицированные материалы, поверхностный слой которых не будет содержать токсичных элементов или их содержание будет уменьшено при условии сохранения прочностных характеристик на высоком уровне.

С точки зрения формирования поверхностных слоев определенного состава перспективным методом является воздействие компрессионных плазменных потоков (КПП) на материал с предварительно нанесенным покрытием легирующего элемента [3]. В результате взаимодействия плазмы с системой «покрытие-подложка» происходит плавление материала покрытия и подложки, жидкофазное перемешивание расплава и сверхбыстрое охлаждение поверхностного слоя. Структурно-фазовое состояние, химический состав таких модифицированных слоев будут определяться режимами обработки КПП.

Целью работы являлось исследование фазового и элементного состава, микротвердости и коэффициента трения поверхностных слоев сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана, подвергнутого воздействию

КПП с разной плотностью поглощенной энергии. В качестве элемента покрытия был выбран титан, который является биосовместимым и часто применяется самостоятельно для создания имплантатов.

Материал и методика исследований

В качестве объекта исследования использовались образцы сплава Ti-6Al-4V (состав в мас. %: 5.5-6.75 – Al; 3.5-4.5 – V; 0.05 – N; 0.08 – C; 0.3 – Fe; 0.015 – H; 0.2 – O [4]). Формирование модифицированного поверхностного слоя осуществлялось в два этапа. На первом этапе на поверхность образцов наносилось покрытие титана методом вакуумного катодно-дугового осаждения. Осаждение металлического покрытия осуществлялось при следующих режимах: ток дуги 100 А; отрицательное напряжение, прикладываемое к подложке 120 В; время осаждения 10 мин. Используемые режимы позволили сформировать покрытие титана толщиной ~ 2 мкм. На втором этапе полученная система «покрытие-подложка» подвергалась воздействию КПП. Обработка образцов сплава Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием осуществлялась тремя импульсами КПП в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии, в котором ускорение плазмы в аксиально-симметричной системе двух электродов сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. В камере образцы располагались на расстоянии (l) 8, 12 и 14 см от среза внутреннего электрода перпендикулярно набегающему потоку. Увеличение расстояния приводит к уменьшению плотности энергии, поглощаемой поверхностью образца (Q), значения которой, согласно данным калориметрических измерений, составляют 23, 16 и 10 Дж/см² соответственно.

Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV в геометрии параллельного пучка в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 1 Н. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М (по схеме "палец – плоскость") при возвратно-поступательном движении индентора, изготовленного из твердого сплава ВК8, со скоростью 4 мм/с в условиях сухого трения в течение 30 минут. Нагрузка на индентор составляла 0.5 Н.

Результаты исследований и их обсуждение

В таблице представлены средние значения концентраций титана и основных легирующих элементов в поверхностном слое исходного образца и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V, подвергнутых воздействию КПП при различных режимах. В исходном образце содержание алюминия и ванадия соответствует марочному составу для сплава Ti-6Al-4V [4]. Нанесение покрытия титана и последующее воздействие КПП приводит к плавлению и перемешиванию компонентов расплава, что снижает содержание легирующих элементов в поверхностном слое.

Таблица 1. Концентрация элементов до и после воздействия КПП, вес. %.

	Al	Ti	V
Исходный	6.4 (± 0.1)	89.8 (± 0.2)	3.3 (± 0.2)
Обработанный КПП ($l=8$ см)	4.3 (± 0.1)	92.4 (± 0.1)	3.3 (± 0.1)
Обработанный КПП ($l=12$ см)	4.1 (± 0.1)	93.0 (± 0.1)	2.9 (± 0.1)
Обработанный КПП ($l=14$ см)	3.8 (± 0.1)	93.4 (± 0.1)	2.7 (± 0.1)

На рис. 1 представлены участки дифрактограмм исходного образца Ti-6Al-4V и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП. Анализ дифрактограммы исходного образца показал наличие дифракционных линий α -Ti, линии ванадия V(110) и дифракционной линии β -Ti(200) слабой интенсивности.

Воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительным нанесением покрытия титана приводит к сдвигу дифракционных линий α -Ti в сторону больших углов, т.е. к снижению параметра решетки со значениями $a=0.2952$ (± 0.0001) нм и $c=0.4723$ (± 0.0001) нм (для исходного образца) до $a=0.2927$ нм и $c=0.4664$ нм (воздействие КПП при $l=14$ см), что вместе с отсутствием на рентгенограмме β -Ti и дифракционной линии V(110) свидетельствует о формировании твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, несмотря на то, что ванадий является β -стабилизатором. С дальнейшим увеличением плотности поглощенной энергии параметр решетки незначительно снижа-

ется и составляет $a=0.2923$ нм и $c=0.4661$ нм ($l=8$ см).

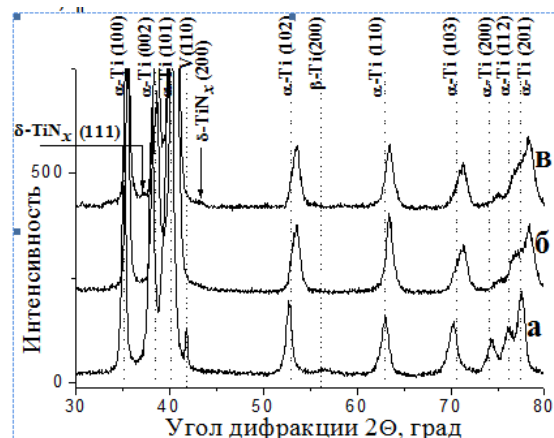


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца (а) и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП на расстоянии от электрода 8 см (б) и 14 см (в).

По данным [5], максимальная растворимость ванадия в α -Ti составляет 2.7%, следовательно, можно ожидать, что, в соответствии с данными РСМА, большая часть атомов ванадия будет находиться в твердом растворе на базе α -Ti. С увеличением плотности поглощенной энергии относительная концентрация ванадия в твердом растворе может возрастать, что и будет приводить к уменьшению параметра решетки α -Ti. Следует отметить, что алюминий тоже образует твердый раствор замещения в α -Ti, однако изменение концентрации алюминия не будет вносить существенный вклад в изменение параметра решетки α -Ti в силу близости значений радиуса атомов алюминия и титана ($r_{\text{Al}}=0.143$ нм, $r_{\text{Ti}}=0.146$ нм).

В результате взаимодействия КПП, плазмообразующим газом которых является азот, с системой Ti/Ti-6Al-4V происходит формирование нитрида титана δ -TiNx в поверхностном слое. На дифрактограмме, соответствующей режиму обработки КПП с меньшей плотностью поглощенной энергии ($l=14$ см), наблюдаются дифракционные линии δ -TiNx. Отсутствие дифракционных линий нитрида титана при увеличении плотности поглощенной энергии может быть связано, как показали ранее проведенные исследования [6], с формированием более плотного ударно-сжатого слоя непосредственно у поверхности за счет более интенсивного испарения атомов материала, который препятствует проникновению атомов азота из атмосферы плазмообразующего газа в расплав.

Комбинированное воздействие ионно-плазменных потоков приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя при всех режимах обработки КПП (рис. 2), что объясняется эффектами быстрой закалки, формированием нитридных фаз и твердого раствора ванадия в α -Ti. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается незначительным увеличением микротвердости, что может быть обусловлено формированием более дисперсной структуры [7] и большей концентрацией легирующих (упроч-

няющих) элементов в твердом растворе α -Ti. Максимальное значение микротвердости достигает 4.7 ГПа при обработке КПП на расстоянии 8 см от электрода.

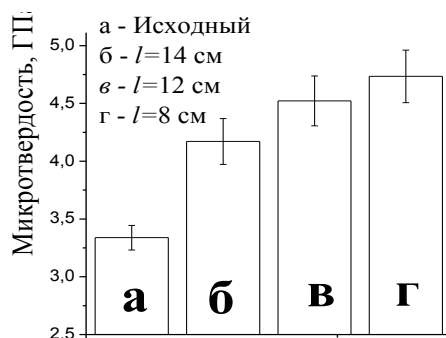


Рис. 2. Средние значения микротвердости на поверхности исходного образца и образцов системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при различных режимах (нагрузка на индентор 1 Н).

Важной характеристикой поверхности силовых компонентов эндопротезов является коэффициент трения. Трибологические свойства определяются структурно-фазовым состоянием, прочностными и химическими свойствами поверхности. Результаты исследований показали, что в исходном образце коэффициент трения после 6 м пути, пройденного индентором, составляет 0.22 (рис. 3). После воздействия КПП на систему Ti/Ti-6Al-4V коэффициент трения снижается и при обработке на расстоянии 8 см от электрода составляет ~ 0.12. Изменение значений коэффициента трения коррелирует с изменениями микротвердости и химического состава.

Закключение

В результате воздействия КПП на сплав Ti-6Al-4V с предварительно нанесенным покрытием титана снижается содержание алюминия и токсичного ванадия в поверхностном слое. Комбинированное ионно-плазменное воздействие приводит к формированию твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, нитрида титана δ -TiN_x, что позволяет увеличить микротвердость в 1.4 раза и снизить коэффициент трения в 2 раза.

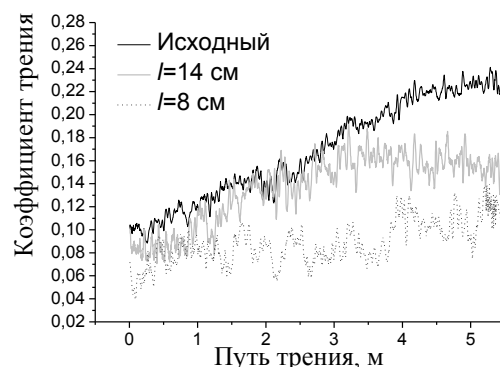


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от длины пути трения в исходном образце и образцах системы Ti/Ti-6Al-4V после воздействия КПП при различных режимах

чного ванадия в поверхностном слое. Комбинированное ионно-плазменное воздействие приводит к формированию твердого раствора замещения ванадия в α -Ti, нитрида титана δ -TiN_x, что позволяет увеличить микротвердость в 1.4 раза и снизить коэффициент трения в 2 раза.

Список литературы

1. Титан: совместн. изд. прогр. ООН по окружающей среде (пер. с англ.). М: медицина, 1986.
2. Okazaki Y., Shimura E. // Proc. World conf. on titanium, 9th. St. Petersburg. 1999. P. 1135-1150.
3. Углов В.В., Шиманский В.И., Черенда Н.Н. и др. // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 72-79.
4. Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран. Москва: ВИПС, 2000. 316 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Москва: Машиностроение, 1997. Т.3. 448 с.
6. Черенда Н. Н., Шиманский В. И., Углов В. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 4. С. 35-42.
7. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В. и др. // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 5-15.

SURFACE MODIFICATION OF Ti-6AL-4V TITANIUM ALLOY BY COMBINED ION-PLASMA TREATMENT

N.N. Cherenda¹⁾, A.P. Laskovnev²⁾, A.V. Basalai²⁾,
V.I. Shimanski¹⁾, V.M. Astashynski³⁾, A.M. Kuzmitski³⁾

¹⁾Belarusian state university, ave. Nezavisimosti, 4; Minsk, 220030, Belarus, cherenda@bsu.by

²⁾State Scientific Institution "The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus", Kuprevich, 10, Minsk, 220141, Belarus, anna.basalay@mail.ru

³⁾A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, P. Brovka, 15, Minsk, 220072, Belarus, ast@hmti.ac.by

Investigation results of phase and elemental composition, microhardness and friction coefficient of Ti-6Al-4V alloy samples pre-coated by titanium subjected to compression plasma flows treatment have been presented in this work. It has been established that the combined effect of ion-plasma flows diminishes aluminum and vanadium concentration in the surface layer, leads to the growth of its microhardness and decrease of the friction coefficient.